

Série A, N° 684  
N° d'ordre : 708

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

**Jacques GILBERT**

---

PREMIÈRE THÈSE :

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DIPHÉNYLMÉTHANE,  
L'ALCOOL ET L'ALDÉHYDE P-BENZYL-BENZYLIQUES

---

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

*Soutenues le 7 Juin 1955, devant la Commission d'examen*

MM. GAULT

*Président.*

QUELET  
WIEMANN

} *Examineurs.*



Série A, N° 684  
N° d'ordre : 708

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

**Jacques GILBERT**

---

PREMIÈRE THÈSE :

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DIPHÉNYLMÉTHANE,  
L'ALCOOL ET L'ALDÉHYDE P-BENZYL-BENZYLIQUES

---

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

*Soutenues le 7 Juin 1955, devant la Commission d'examen*

MM. GAULT

Président.

QUELET

Examineurs.

WIEMANN



# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. J. PÉRÈS

## PROFESSEURS

|                  |                                            |               |                                     |
|------------------|--------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| G. JULIA         | T Analyse supérieure et Algebre supérieure | JANET         | T Méc. anal. et Méc. céleste        |
| E. DARMOIS       | T Enseignement de Physique                 | PETIT         | T Biologie maritime                 |
| R. LEVY          | T Physiologie comparée                     | QUENEY        | T Météor. et dyn. atmosphérique     |
| FOCH             | T Mécanique physique et Expér.             | GALLIEN       | T Embryologie                       |
| PAUTHENIER       | T Electrotechnique générale                | EICHHORN      | T Biologie végétale (P.C.B.)        |
| DE BROGLIE       | T Théories physiques                       | DE CUGNAC     | Biologie végétale (P.C.B.)          |
| JOB              | T Chimie générale                          | Mlle CAUCHOIS | T Chimie physique                   |
| PRENANT          | T Anatomie et Histol. Comparées            | THELLIER      | T Physique du globe                 |
| GARNIER          | T Géométrie supérieure                     | AUDUBERT      | T Electrochimie                     |
| PERES            | T Mécanique des fluides et appl.           | L'HERITIER    | T Génétique                         |
| LAUGIER          | T Physiologie générale                     | GRIVET        | T Radioélectricité                  |
| M. CURIE         | T Physique (P.C.B.)                        | PONCIN        | T Mécanique des fluides             |
| BARRABE          | T Géol. struct. et Géol. appl.             | THIRY         | T Mécanique appliquée               |
| G. DARMOIS       | T Calc. des prob. et Phys. Math.           | DUBREIL       | T Arith. et théor. des nombres      |
| J. BURCART       | T Géogr. phys. et Géol. dynam.             | QUELET        | T Chimie organique                  |
| Mme JOLIOT-CURIE | T Physique nucléaire et radio-activité.    | CAGNIARD      | T Géophysique appliquée             |
| PLANTEFOL        | T Botanique                                | CHAMPETIER    | T Chimie macromoléculaire           |
| CABANNES         | T Recherches physiques                     | CUVILLIER     | T Géol. struct. et Géol. appliquée  |
| GRASSE           | T Evol. des êtres organisés                | JUNG          | T Pétrographie                      |
| PREVOST          | T Chimie organique                         | TRILLAT       | T Chimie physique                   |
| BOULIGAND        | T Applic. de l'analyse à la Géométrie      | WIEMANN       | T Chimie (M.P.C.)                   |
| CHAUDRON         | T Chimie appliquée                         | JACQUINOT     | T Spectroscopie et physique céleste |
| WYART            | T Minéralogie                              | VASSY         | Physique de l'atmosphère            |
| TEISSIER         | T Zoologie                                 | DESTOUCHES    | Théories physiques                  |
| MANGENOT         | T Biologie végétale                        | M. PRUVOST    | T Géologie                          |
| P. AUGER         | T Physique quantique et Relat.             | AMIEL         | T Chimie (P.C.B.)                   |
| MONNIER          | T Physiologie des fonctions                | HOCART        | T Minéralogie                       |
| PIVETEAU         | T Géologie                                 | J.P. MATHIEU  | T Physique (P.C.B.)                 |
| ROCARD           | T Physique (E.N.S.)                        | COUTEAUX      | T Biologie animale (P.C.B.)         |
| H. CARTAN        | T Mathématiques (E.N.S.)                   | MAY           | Biologie animale (P.C.B.)           |
| LAFFITTE         | T Chimie générale                          | CHOQUET       | T Calcul diff. et Intégral          |
| FAVARD           | T Mécanique générale                       | FELDMANN      | Biologie (P.C.B.)                   |
| COULOMB          | T Physique du globe                        | GUINIER       | T Physique (P.C.B.)                 |
| Mlle COUSIN      | T Biologie animale (P.C.B.)                | JOST          | T Biologie (P.C.B.)                 |
| CHRETIEN         | T Chimie minérale                          | FORTET        | T Calcul des probabilités           |
| P. DRACH         | T Zoologie                                 | SCHWARTZ      | T Méth. Math. de la Physique        |
| KASTLER          | T Physique                                 | CHOUARD       | T Physiologie végétale              |
| EPHRUSSI         | T Génétique                                | MALAVARD      | T Aviation                          |
| WURMSER          | T Biol. physico-chimique                   | BRELOT        | T Calcul différentiel               |
| RIVIERE          | T Géologie (S.P.C.N.)                      | NORMANT       | T Chimie (P.C.B.)                   |
| GAUTHERET        | T Biologie végétale (P.C.B.)               | BENARD        | Chimie (P.C.B.)                     |
| LUCAS            | T Physique                                 | BUVAT         | Botanique (E.N.S.)                  |
| A. THOMAS        | T Biologie cellulaire                      | DUGUE         | T Statistiques mathématiques        |
| ARNULF           | T Optique appliquée                        | GELOSO        | Chimie (S.P.C.N.)                   |
| M. MORAND        | T Physique                                 | SOULAIRAC     | Psychophysologie                    |
| SOLEILLET        | T Physique                                 | ULRICH        | T Physiologie végétale              |
| FORTIER          | T Méc. expér. des fluides                  | MARECHAL      | T Optique théorique et appliquée    |
| DANJON           | T Astronomie                               | KIRRMANN      | T Théories chimiques                |
| FROMAGEOT        | T Chimie biologique                        | CHADEFAUD     | Botanique                           |
| LAPORTE          | T Phys. génér. et radioact.                | DESTRIAU      | Physique (M.P.C.)                   |
|                  |                                            | Mlle          |                                     |
|                  |                                            | LE BRETON     | Physiologie générale                |
|                  |                                            | SALEM         | Mathématiques générales             |

Secrétaire Général ..... Ch. MONIER

# RECHERCHES DANS LA SÉRIE DU DIPHÉNYLMÉTHANE L'ALCOOL ET L'ALDÉHYDE P-BENZYL-BENZYLIQUES

par

Jacques GILBERT

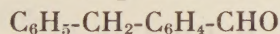
Docteur d'Université

Recherches sur un nouveau mode de préparation de l'alcool et de l'aldéhyde p-benzyl-benzyliques et sur leur comportement chimique, en particulier sur les réactions de condensation auquel peut donner lieu le groupement fonctionnel aldéhyde.

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de rechercher un mode de préparation commode, d'une part de l'alcool p-benzyl-benzylique, d'autre part de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque permettant de les employer comme matières premières pour une étude détaillée de leur comportement chimique et, en particulier, des réactions de condensation auxquelles peut donner lieu le groupement fonctionnel aldéhyde du p-benzyl-benzaldéhyde.

L'aldéhyde p-benzyl-benzoïque peut être considérée comme un homologue supérieur du benzaldéhyde. On pouvait penser qu'à ce titre il pourrait donner lieu aux réactions de condensation connues de cet aldéhyde conduisant à des composés susceptibles d'applications dans les domaines des produits pharmaceutiques (série de l'acide cinnamique, etc.) et des matières colorantes (vert malachite, etc.).

## I. — L'ALDÉHYDE p-BENZYL-BENZOÏQUE



Nous avons préparé l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque à partir du p-chlorométhyl-diphénylméthane, par application de la méthode de Sommelet.

### Bibliographie.

L'aldéhyde p-benzyl-benzoïque a été préparé pour la première fois par Wertheim [1] par la méthode suivante :

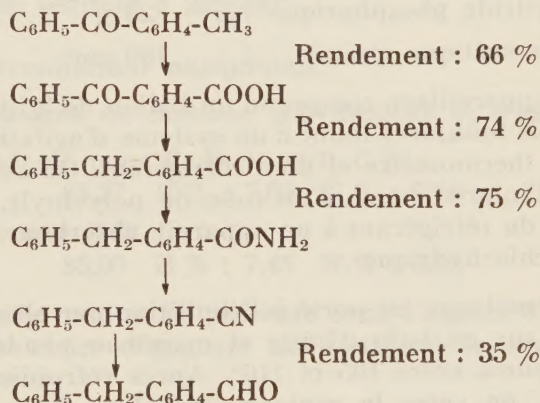
— Oxydation de la p-méthyl-benzophénone par le mélange chromique en acide p-benzoyl-benzoïque.

— Réduction de cet acide en acide p-benzyl-benzoïque.

— Transformation de l'acide en amide en passant par le chlorure d'acide.

— Déshydratation de l'amide à l'aide d'anhydride phosphorique en nitrile correspondant qui, au moyen de la méthode de Stephen modifiée, est transformé en aldéhyde p-benzyl-benzoïque.

Voici le schéma de ces réactions :



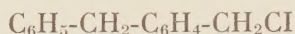
## A. — CHLOROMÉTHYLATION DU DIPHÉNYLMÉTHANE

### Généralités.

Il est connu que la chlorométhylation d'un hydrocarbure permet d'introduire, à partir du dérivé chlorométhylé formé, la fonction alcool ou la fonction aldéhyde correspondante. Nous avons pensé que le p-chlorométhyl-diphénylméthane préparé récemment par chlorométhylation directe du diphénylméthane serait une matière première intéressante pour l'obtention de l'alcool et de l'aldéhyde p-benzylbenzyliques,

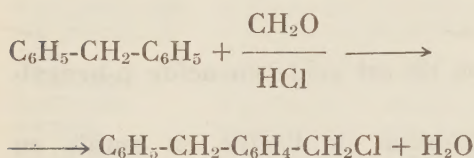
ces derniers, surtout l'aldéhyde, pouvant à leur tour devenir le point de départ pour la synthèse de toute une série de corps homologues de ceux préparés à partir du benzaldéhyde et dont les propriétés pourraient être comparées utilement.

*p*-Chlorométhyldiphénylméthane.



Pour obtenir ce composé, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par Maquin [2].

*Mode opératoire.*



|                                       |                     |
|---------------------------------------|---------------------|
| Diphénylméthane .....                 | 252 g (1,5 mol.)    |
| Acide chlorhydrique concentré         | 180 cm <sup>3</sup> |
| Trioxyméthylène pulvérisé ..          | 70 g                |
| Acide ortho-phosphorique à 85 % ..... | 127 g               |
| Anhydride phosphorique ....           | 23 g                |
| Acide acétique glacial .....          | 180 cm <sup>3</sup> |

L'appareillage comprend un ballon de 2 litres à trois tubulures muni d'un système d'agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant. On relie, par l'intermédiaire d'un tube de polyvinyle, le haut du réfrigérant à un appareil absorbeur du gaz chlorhydrique.

Le mélange est porté à l'ébullition par chauffage sur un bain d'huile et maintenu pendant 16 heures entre 105 et 110°. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans de l'eau glacée. Il se forme deux couches que l'on sépare par décantation. La couche inférieure qui contient les eaux acides est rejetée. La couche supérieure est reprise à l'éther et la solution étherée est lavée d'abord avec de l'eau puis neutralisée avec une solution de bicarbonate de sodium. On ne sèche pas la solution étherée car on a constaté que, dans ce cas, il se produit une décomposition importante lors de la distillation sous vide du produit de la réaction. Après évaporation de l'éther, il reste dans le ballon une huile légèrement rouge que l'on distille.

Fraction I ..... E<sub>15 mm</sub> : 130 - 160°

Fraction II ..... E<sub>15 mm</sub> : 160 - 185°

La fraction I est constituée par le diphénylméthane non transformé.

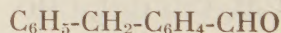
La fraction II contient le *p*-chlorométhyl-diphénylméthane brut (Rendement : 38 %). Cette fraction, redistillée sous 15 mm, permet d'isoler le *p*-chlorométhyl-diphénylméthane pur (E<sub>15 mm</sub> : 182°). Il se présente sous la forme d'une huile claire qui, à la longue, se décompose lentement en dégageant du gaz chlorhydrique. Le rendement de transformation est de 84 %.

Le résidu de distillation de l'huile brute, si l'on a pris soin de ne pas trop le surchauffer, cristallise après refroidissement. Par essorage de la petite quantité d'huile qu'il retient puis, recristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient un solide blanc (E<sub>15 mm</sub> : 195°) dont le point de fusion est 108°. (Rendement : 4 %.) C'est le dichlorométhyl-diphénylméthane 4,4' identique à celui obtenu par Wheeler [3] par condensation de deux molécules de chlorure de benzyle avec une molécule de formaldéhyde sous l'action de l'acide sulfurique concentré.



Ce composé nous a servi, comme il est décrit plus loin, de matière première pour la préparation du dialdéhyde diphénylméthane-4,4' (diformyl-diphénylméthane-4,4').

B. — PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE *p*-BENZYL-BENZOIQUE

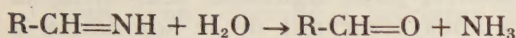
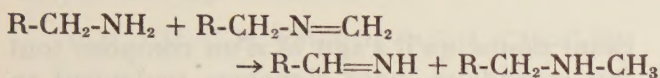
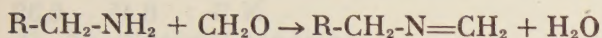
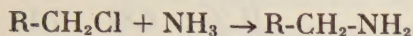
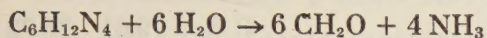


La réaction de Sommelet [4], appliquée au *p*-chlorométhyl-diphénylméthane, nous a conduit à l'aldéhyde correspondant.

La technique opératoire est simple. L'halogénure d'alcoyle et l'hexaméthylènetétramine en quantités équimoléculaires sont soumis, après dissolution dans un mélange hydroalcoolique, à une ébullition de quelques heures.

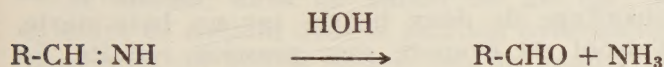
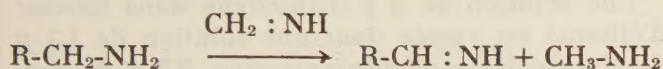
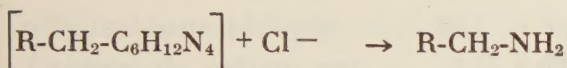
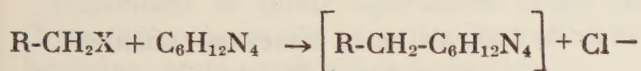
Il se produit d'abord une décomposition de l'hexaméthylènetétramine en présence de l'eau avec formation d'ammoniac et de formol qui, à leur tour, réagissent sur l'halogénure d'alcoyle.

Voici le schéma qui avait été admis pour la suite des réactions :



Mais une autre explication concernant le mécanisme de cette réaction a été proposée récemment par Angyal et Rassack [5].

En voici le schéma :



Le formol produit au cours de la décomposition de l'hexaméthylènetétramine réagirait avec l'ammoniac et non pas avec le dérivé aminé. La méthylèneimine formée servirait alors d'agent de déshydrogénation.

#### Mode opératoire.

|                                           |                       |
|-------------------------------------------|-----------------------|
| Monochlorométhyl - diphenyl-méthane ..... | 216,5 g (1 mol.)      |
| Hexaméthylènetétramine ....               | 140 g (1 mol.)        |
| Alcool à 96° .....                        | 1 000 cm <sup>3</sup> |
| Eau .....                                 | 600 cm <sup>3</sup>   |

On dissout le dérivé chlorométhylé et l'hexaméthylènetétramine dans le mélange hydroalcoolique. On chauffe à l'ébullition pendant 7 heures, à l'aide d'un bain d'eau. Le chauffage est arrêté lorsqu'on ne constate plus de dégagement d'ammoniac. Après repos, deux couches se forment que l'on sépare par décantation. La

couche inférieure est une huile rouge; la couche supérieure, constituée par la solution hydroalcoolique, laisse déposer, après évaporation sous vide de l'alcool, une huile rouge que l'on ajoute à l'huile déjà isolée.

La solution étherée de cette huile est d'abord lavée à l'eau. Par addition d'acide chlorhydrique dilué, on observe la formation d'un précipité blanc aussi bien dans la phase aqueuse acide que dans la phase étherée. Les deux phases sont filtrées sur buchner permettant ainsi la séparation d'un solide (30 g) qui, recristallisé dans l'alcool à 96° fond à 229 - 230°.

#### a) Etude du produit solide.

*p*-Benzyl-benzylamine  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

Ce solide, traité à froid par une solution de soude à 20 % se transforme rapidement en une huile que l'on extrait à l'éther. La solution étherée, après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium, est évaporée. Il reste une huile que l'on distille sous 0,9 mm. On recueille une fraction dont le palier se situe à 143-145°.

Nous avons pensé, d'après les déterminations analytiques, qu'il s'agissait de la *p*-benzyl-benzylamine dont le chlorhydrate serait le produit solide fondant à 229-230°.

#### Déterminations analytiques.

Dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote.

Calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$  (197) C % :

85,27 H % : 7,60 N % : 7,10

Trouvé C % :

85,00 H % : 7,45 N % : 6,95

Cette amine se présente sous l'aspect d'une huile claire dégageant une nette odeur ammoniacale.

#### *p*-Toluène-sulfamide.

Pour vérifier sa constitution, nous avons préparé le *p*-toluène-sulfamide correspondant en faisant réagir sur cette huile le *p*-toluène sulfochlorure. Nous avons obtenu un solide blanc fondant, après recristallisation dans de l'alcool dilué, à 103°.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$

Dosage d'azote :

Calculé pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NSO}_2$  (423) ..... N % : 3,30.

Trouvé ..... N % : 3,43.

Ces résultats analytiques confirment la formation, dans la réaction de Sommelet appliquée au p-chlorométhyl-diphényl-méthane, de la p-benzyl-benzylamine.

#### b) Etude de la solution étherée.

La solution étherée, après neutralisation par une solution de bicarbonate de sodium, lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium, est évaporée. L'huile recueillie (130 g) est distillée :

|              |       |                      |          |       |
|--------------|-------|----------------------|----------|-------|
| Fraction I   | ..... | $E_{0,3 \text{ mm}}$ | 90-128°  | 12 g  |
| Fraction II  | ..... | $E_{0,3 \text{ mm}}$ | 128-136° | 105 g |
| Fraction III | ..... | $E_{0,3 \text{ mm}}$ | 136-180° | 2 g   |
| Fraction IV  | ..... | $E_{0,3 \text{ mm}}$ | 180-190° | 2,5 g |

La fraction I ne comporte pas de palier. Elle renferme environ un tiers de son poids d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque. (Cet aldéhyde est étudié plus loin.)

La fraction II, redistillée dans un ballon comportant une colonne Vigreux efficace, passe entre 130 et 131° sous 0,5 mm. Ce qui, compte tenu des indications de la littérature (Wertheim  $E_{14}$  : 190°) et d'autre part des déterminations analytiques, établit la constitution de cette fraction, qui est celle de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque. Le rendement est de 50 à 55 %.

#### Déterminations analytiques.

Dosages de carbone et d'hydrogène.

Calculé pour  $C_{14}H_{12}O$  (196) :

C % : 85,71 H % : 6,12

Trouvé :

C % : 85,68 H % : 6,16

La fraction III ne présente pas de palier.

La fraction IV, redistillée, permet d'isoler une huile qui se solidifie immédiatement ( $E_{0,1 \text{ mm}}$  : 182-185°). Après recristallisation dans le benzène, on recueille des cristaux (F : 92-93°) qui sont analysés.

#### Déterminations analytiques.

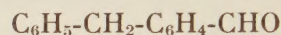
Dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote.

|        |       |             |       |
|--------|-------|-------------|-------|
| Trouvé | ..... | C % : 79,01 | 78,72 |
|        |       | H % : 6,87  | 7,15  |
|        |       | N % : 6,45  | 6,39  |

Etant donné qu'il s'agit là d'un composé tout à fait secondaire, nous signalons seulement sa présence en nous réservant de le soumettre à une étude ultérieure.

L'aldéhyde p-benzyl-benzoïque est une huile incolore qui dégage une légère odeur florale. Il est très peu entraînable par la vapeur d'eau.

#### C. — DÉRIVÉS DE LA FONCTION ALDÉHYDE



##### 1) Oxime.

Une solution de 3 g d'aldéhyde dans 65 cm<sup>3</sup> d'éthanol est versée dans une solution de 1,1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 2,5 g de carbonate de sodium et 15 cm<sup>3</sup> d'eau. Après un chauffage de deux heures sur un bain-marie, l'alcool est évaporé sous pression réduite. Le résidu solide est trituré avec de l'eau glacée, puis recristallisé dans un mélange d'alcool méthylique et d'eau et enfin dans l'éther de pétrole. On recueille ainsi de belles aiguilles blanches dont le point de fusion (84°) est un peu plus bas que celui indiqué par Wertheim (89°).

##### 2) Semicarbazone.

Une solution de 0,5 g d'aldéhyde dissous dans 8 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique est versée dans une solution de 1,5 g d'acétate de sodium, 1,5 g de chlorhydrate de semicarbazide et 10 cm<sup>3</sup> d'eau. La précipitation est immédiate. Après filtration, on recristallise dans l'alcool méthylique (F : 233°).

Dosage d'azote.

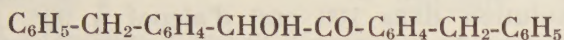
|                                 |       |             |
|---------------------------------|-------|-------------|
| Calculé pour $C_{15}H_{15}ON_3$ | ..... | N % : 16,60 |
| Trouvé                          | ..... | N % : 16,61 |

## II. — ÉTUDE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE

### DE L'ALDÉHYDE p-BENZYL-BENZOÏQUE

#### A. — DIMÉRISATION DE L'ALDÉHYDE p-BENZYL-BENZOÏQUE

##### 1) *pp'*-dibenzyl-benzoïne.



Nous avons cherché à préparer la *pp'*-dibenzyl-benzoïne par dimérisation de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque sous l'action d'un cyanure alcalin.

##### a) *En n'utilisant qu'une petite quantité de cyanure de sodium.*

Reprenant le mode opératoire décrit dans *Organic Syntheses* [7] pour la préparation de la benzoïne, nous avons mis en réaction :

|                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| <i>p</i> -Benzyl-benzaldéhyde ... | 69,1 g (0,35 mol.) |
| Cyanure de sodium pur ..          | 3,75 g (0,07 mol.) |
| Alcool à 96° .....                | 48 cm <sup>3</sup> |
| Eau .....                         | 38 cm <sup>3</sup> |

On dissout, dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, le cyanure de sodium dans la solution hydroalcoolique puis on ajoute en une fois la totalité de l'aldéhyde. Il se produit un léger échauffement et une coloration rouge apparaît. On soumet alors le mélange réactionnel à une violente ébullition dans un bain d'eau chaude pendant deux heures trente. Après refroidissement, le liquide se sépare en deux couches. La couche inférieure, huileuse, est reprise par de l'éther, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. On isole, après évaporation de l'éther, 65 g d'une huile rouge que l'on distille sous 0,6-0,7 mm.

On recueille trois fractions :

|                                                                                                  |          |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|
| Fraction I .....                                                                                 | 128-140° | 50 g  |
| Fraction II .....                                                                                | 140-230° | 4 g   |
| Fraction III .....                                                                               | 230-245° | 7,7 g |
| La fraction I est constituée par de l'aldéhyde <i>p</i> -benzyl-benzoïque non entré en réaction. |          |       |

La fraction II ne comporte pas de palier.

La fraction III distille en se décomposant partiellement. C'est une huile rouge épaisse qui, triturée avec de

l'éther de pétrole, cristallise lentement. Après filtration et plusieurs recristallisations dans l'éthanol du produit solide séparé, on isole la *pp'*-dibenzyl-benzoïne C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (2 g) fondant à 83°. Rendement : environ 3 %.

#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Calculé pour C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| { C % : 85,71 | Trouvé { C % : 86,35 |
| { H % : 6,12  | { H % : 5,87         |
| { O % : 8,17  | { O % : 7,90         |

Ainsi, en n'utilisant qu'une petite quantité de cyanure de sodium, nous n'avons obtenu qu'un très faible rendement en *pp'*-dibenzyl-benzoïne.

##### b) *Avec un excès de cyanure de potassium.*

Dans un second essai, nous avons mis en réaction un excès de cyanure de potassium par rapport à la quantité nécessaire pour une transformation complète de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque en la cyanhydrine correspondante.

Pour cet essai, nous nous sommes inspiré d'un travail de Dewar et Read sur la benzoïnation du *p*-méthoxy-benzaldéhyde [8].

#### Mode opératoire :

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| Aldéhyde <i>p</i> -benzyl-benzoïque | 108 g (0,55 mol.)   |
| Cyanure de potassium .....          | 46,4 g (0,55 mol.)  |
|                                     | (+ excès de 30 %)   |
| Alcool à 96° .....                  | 180 cm <sup>3</sup> |
| Eau .....                           | 60 cm <sup>3</sup>  |

Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on dissout l'aldéhyde dans l'éthanol. On ajoute en une fois une solution aqueuse de 15 g de cyanure de potassium dans 60 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange réactionnel est porté et maintenu à l'ébullition pendant deux heures sous une violente agitation. On ajoute alors 15 g de cyanure de potassium et deux heures après, à nouveau, 15 g. On chauffe à reflux pendant six heures.

Par refroidissement, il se précipite du cyanure de potassium que l'on élimine par filtration. L'éthanol est évaporé sous vide tandis que le contenu du ballon (deux couches) est repris par de l'éther. La solution étherée est lavée plu-

sieurs fois avec de l'eau et séchée sur sulfate de sodium. On recueille, par évaporation de l'éther, une huile (95 g) que l'on distille dans un ballon Claisen sous 0,4 mm.

|              |          |      |
|--------------|----------|------|
| Fraction I   | 120-130° | 5 g  |
| Fraction II  | 130-145° | 26 g |
| Fraction III | 145-220° | 5 g  |
| Fraction IV  | 220-260° | 25 g |

A 260°, la distillation est arrêtée car à cette température la décomposition, commencée vers 230°, devient trop violente.

La fraction II est constituée par l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque de départ.

La fraction IV cristallise lentement au contact de l'éther de pétrole. Par filtration, on sépare 4 g d'un solide fondant entre 72 et 76°. Plusieurs recristallisations élèvent le point de fusion à 82-83°.

Le rendement en pp'-dibenzyl-benzoïne est de 4 %.

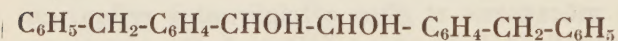
Le filtrat de cette fraction se présente sous l'aspect d'une huile rouge foncé. Une redistillation a provoqué une nouvelle décomposition.

### Conclusions.

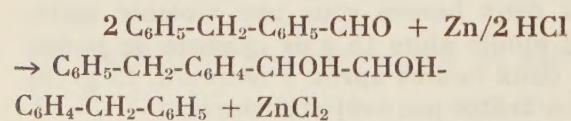
La proportion d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque ayant réagi au cours de ce second essai est plus importante que dans le cas de la première opération, mais le rendement en pp'-dibenzyl-benzoïne isolée reste cependant très faible.

Nous ne sommes pas parvenu à isoler de produits définis de la fraction IV ( $E_{0,4}$  : 220-260°), qui se décompose d'ailleurs en partie à la distillation.

### 2) Préparation de la pp'-dibenzyl-hydrobenzoïne.



Nous avons cherché à préparer ce composé par hydrogénation de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque par le zinc et l'acide chlorhydrique.



### Mode opératoire [9].

|                             |                     |
|-----------------------------|---------------------|
| Aldéhyde p-benzyl-benzoïque | 117,6 g (0,6 mol.)  |
| Alcool à 96°                | 200 cm <sup>3</sup> |

|                               |                        |
|-------------------------------|------------------------|
| Zinc en poudre                | 30 g                   |
| Acide chlorhydrique concentré | : 90 cm <sup>3</sup> . |

Dans un ballon à quatre tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit le p-benzyl-benzaldéhyde, le zinc et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°. Par l'ampoule à brome, on ajoute, goutte à goutte, l'acide chlorhydrique en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°. En quelques minutes, la température s'élève à 40°. L'addition de l'acide, réglée de manière que la température se maintienne entre 40 et 50°, demande 2 heures.

Le mélange réactionnel est agité encore pendant une heure, sans chauffage extérieur, puis versé dans l'eau. Après filtration du corps minéral, l'huile séparée cristallise en partie. On recueille 3,7 g d'un solide blanc ( $F$  : 127°). Une recristallisation dans l'hexane de pétrole puis dans l'éthanol élève le point de fusion à 130°.

### Déterminations analytiques.

|        |             |       |
|--------|-------------|-------|
| Trouvé | C % : 87,03 | 87,17 |
|        | H % : 6,31  | 6,36  |

Cette analyse donne un pourcentage de carbone notablement plus élevé que celui de la pp'-dibenzyl-hydrobenzoïne :

|             |            |
|-------------|------------|
| C % : 85,27 | H % : 6,59 |
|-------------|------------|

L'alcool de la solution hydroalcoolique est évaporé au bain-marie, puis sous vide. On extrait à l'éther, neutralise au bicarbonate de sodium et traite comme à l'habitude. L'huile isolée est distillée dans un ballon Claisen sous 0,3 mm de pression :

|              |          |       |
|--------------|----------|-------|
| Fraction I   | 115-137° | 13 g  |
| Fraction II  | 137-150° | 31 g  |
| Fraction III | 150-220° | 4,5 g |
| Fraction IV  | 220-235° | 32 g  |

On constate une décomposition partielle à partir de 200°.

Les fractions I et II sont constituées par l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque qui n'a pas réagi.

La fraction III ne comporte pas de palier.

La fraction IV est une huile rouge laissant, à la longue, déposer des cristaux. Par filtration, on sépare 4,5 g d'un solide blanc qui, recristallisé dans l'hexane du pétrole puis dans l'éthanol, fond à 141-142°. Il se présente sous la forme de paillettes blanches.

*Déterminations analytiques :*

Trouvé ..... C % : 93,02    H % : 6,97

Il s'agit donc d'un hydrocarbure.

Le filtrat de la fraction IV ( $E_{0,3}$  : 220-235°) est distillé sous 0,08 mm :

Fraction 1 ..... 130-220°    4 g

Fraction 2 ..... 220-230°    23 g

La fraction 2, qui se décompose en partie à la distillation, laisse déposer très lentement des cristaux qui, après purification, fondent à 141°. Le point de fusion montre qu'il s'agit du même corps que celui analysé plus haut et dont le pourcentage en carbone est trop élevé pour être identifié au composé dihydroxylé cherché.

Le filtrat de cette fraction, qui est une huile rouge, est analysé bien qu'imparfaitement purifié.

*Déterminations analytiques :*

Calculé pour  $C_{28}H_{26}O_2$     C % : 85,27    H % : 6,59

Trouvé ..... C % : 88,63    H % : 6,60

Cette analyse montre qu'il ne s'agit pas là de la pp'-dibenzyl-hydrobenzoïne cherchée.

*Conclusions.*

L'hydrogénation de l'aldéhyde- p-benzyl-benzoïque par le zinc et l'acide chlorhydrique ne nous ayant pas conduit au composé dihydroxylé que nous cherchions, mais à plusieurs corps dont la purification s'est révélée délicate, nous avons momentanément abandonné son étude.

*3) Oxydation.*

Transformation de l'aldéhyde en acide p-benzyl-benzoïque.



Par simple exposition à l'air pendant quelques jours, l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque s'oxyde en donnant des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool à 96°, fondent à 154-155°. C'est le point de fusion indiqué dans la littérature pour l'acide p-benzyl-benzoïque [6].

**B. — CONDENSATIONS DE L'ALDÉHYDE****p-BENZYL-BENZOÏQUE****AVEC DES CÉTONES  $\alpha$ -MÉTHYLÉES**

Par analogie avec les réactions de condensa-

tion cétonique du benzaldéhyde, nous avons étudié la condensation de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque avec deux cétones en vue d'obtenir les cétones  $\alpha$ -éthyléniques correspondantes.

*1) Condensation d'une molécule d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque avec une molécule d'acétone*

p-benzyl-benzylidène-acétone.



Nous avons suivi le mode opératoire décrit dans Synthèses Organiques [10] pour la préparation de la benzylidène-acétone.



30 g d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque pur (0,153 mol.) sont mélangés à 24,3 g d'acétone fraîchement distillée (0,418 mol.) et 15 cm<sup>3</sup> d'eau dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> à deux tubulures, muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre. On ajoute, goutte à goutte, par l'ampoule à brome en vingt minutes, une solution de 0,38 g de soude caustique dans 4 cm<sup>3</sup> d'eau. La température de la solution monte de 18 à 30°, puis on la maintient aux environs de 25° pendant une heure à l'aide d'un bain d'eau tiède. Le mélange réactionnel, fortement agité encore pendant deux heures, se sépare en deux couches. Tout le contenu est alors acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 % jusqu'à neutralité au papier de tournesol. La couche aqueuse ou couche supérieure est isolée, puis extraite avec 50 cm<sup>3</sup> de benzène. La solution benzénique obtenue est ajoutée à la couche inférieure huileuse, de couleur jaune. Après lavage à l'eau, le benzène est évaporé sous vide. On recueille une huile jaune (34 g) qui est distillée sous 0,3-0,4 mm :

Fraction I ..... 120-140°    2 g

Fraction II ..... 140-144-152°    8 g

Fraction III ..... 152-167-172°    16,7 g

La fraction II est constituée par l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque non entré en réaction.

La fraction II est redistillée sous 0,3-0,4 mm :

Fraction 1 ..... 128-140°    4,5 g

Fraction 2 ..... 140-157°    2 g

Fraction 3 ..... 165-169°    9 g

La fraction 3 est constituée par une huile claire cristallisant immédiatement. Le produit solide obtenu est difficilement recristallisable car il est très soluble dans les solvants usuels. Nous avons pu néanmoins le recristalliser dans une petite quantité d'éthanol. Il se présente sous la forme de cristaux légèrement jaunes et fondant à 66-67°.

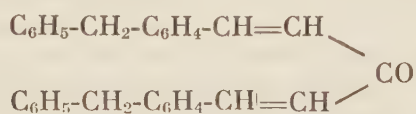
#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone et d'hydrogène.

|                              |             |            |
|------------------------------|-------------|------------|
| Calculé pour $C_{17}H_{16}O$ | C % : 86,43 | H % : 6,77 |
| Trouvé .....                 | C % : 86,08 | H % : 6,65 |
|                              | C % : 86,19 | H % : 6,67 |

L'analyse montre qu'il s'agit bien de p-benzyl-benzylidène-acétone. Le rendement de la réaction est de 25 %.

Nous avons constaté que le résidu de distillation de l'huile brute cristallisait en partie. Par filtration, nous avons isolé 0,4 g d'un solide jaune qui, recristallisé dans l'alcool méthylique fond à 114-115°. Ce solide a été identifié à la pp'-dibenzyl-dibenzylidène-acétone dont nous décrivons la préparation plus loin.



#### a) Etude chimique de la p-benzyl-benzylidène-acétone

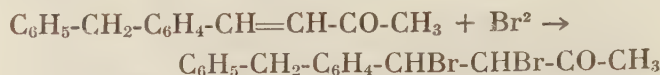
##### 1° Réaction du groupement carbonyle. Semicarbazone.

On dissout 1,1 g de chlorhydrate de semicarbazide et 1,5 g d'acétate de sodium dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau, puis on ajoute une solution de 0,5 g de cétone éthylénique dans 20 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. Après un chauffage de quelques minutes au bain-marie, on laisse reposer. Il se précipite au bout de quelques heures un solide qui recristallise dans un mélange d'éthanol et d'eau. Le point de fusion est 206-207°.

Dosage d'azote :

|               |             |
|---------------|-------------|
| Calculé ..... | N % : 14,48 |
| Trouvé .....  | N % : 14,49 |

##### 2° Réaction de la fonction éthylénique. Fixation de brome.



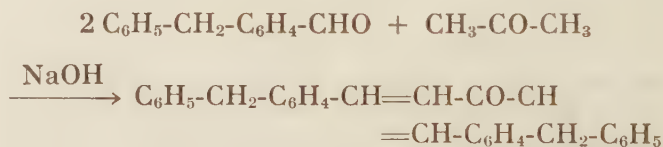
Une solution de 1,7 g de brome dans 15 cm<sup>3</sup> de chloroforme est ajoutée goutte à goutte à une solution maintenue froide de 2,4 g de cétone éthylénique dans 30 cm<sup>3</sup> de chloroforme. Après une journée de repos, on concentre sous vide la solution chloroformique et ajoute de l'acide acétique pour précipiter le dérivé bromé. Celui-ci, recristallisé dans l'acide acétique, fond à 133-134°. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Dosage de brome :

|                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| Calculé pour $C_{17}H_{16}OBr$ ..... | Br % : 51,51 |
| Trouvé .....                         | Br % : 51,39 |

##### 2) Condensation de deux molécules d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque avec une molécule d'acétone

pp'-Dibenzyl-dibenzylidène-acétone.



Nous avons appliqué le mode opératoire décrit dans *Practical Organic Chemistry* (Vogel) pour la préparation de la dibenzylidène-acétone. L'agent de condensation est la soude [11].

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| Aldéhyde p-benzyl-benzoïque   | 19,6 g (0,1 mol.)   |
| Acétone fraîchement distillée | 3,2 g (0,055 mol.)  |
| Soude caustique .....         | 12,5 g              |
| Eau .....                     | 125 cm <sup>3</sup> |
| Alcool à 96° .....            | 100 cm <sup>3</sup> |

Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on dissout 12,5 g de soude dans 125 cm<sup>3</sup> d'eau et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°. Par l'ampoule à brome, on laisse couler une moitié du mélange d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque et d'acétone. A l'aide d'un bain d'eau chaude, on maintient la température du mélange réaction-

nel entre 20 et 25°. Après une demi-heure, le reste du mélange est ajouté. On continue à agiter la solution pendant encore trois heures. Le lendemain, l'huile s'est en partie solidifiée. On filtre, lave à l'eau et à l'éthanol, isolant 10 g d'un solide jaune qui, recristallisé dans le méthanol, fond à 114-115°.

#### Déterminations analytiques :

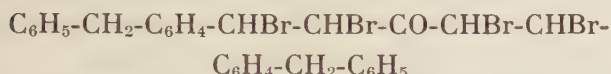
Dosages de carbone et d'hydrogène.

|                                 |             |            |
|---------------------------------|-------------|------------|
| Calculé pour $C_{31}H_{26}O$ .. | C % : 89,85 | H % : 6,28 |
| Trouvé .....                    | C % : 89,40 | H % : 6,41 |
| .....                           | C % : 89,55 | H % : 6,38 |

L'analyse confirme qu'il s'agit bien de la cétone diéthylénique attendue. Le rendement est de 48,3 %.

#### Fixation de brome.

Préparation du dérivé tétrabromé.



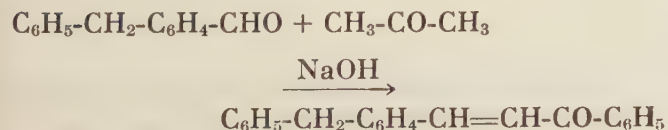
Une solution de 0,85 g de brome dans 10 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone est introduite, goutte à goutte, dans une solution refroidie de 1 g de cétone diéthylénique dans 15 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. Un solide blanc se précipite lentement. Après recristallisation dans l'acide acétique, il fond à 219-220° et, comme le prouve l'analyse, sa constitution est celle du dérivé tétrabromé.

#### Dosage de brome :

|                                        |              |
|----------------------------------------|--------------|
| Calculé pour $C_{36}H_{26}OBr_4$ ..... | Br % : 43,05 |
| Trouvé .....                           | Br % : 43,26 |
|                                        | Br % : 43,13 |

### 3) Condensation de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque avec l'acétophénone.

#### *p*-Benzyl-benzylidène-acétophénone



Nous avons suivi la méthode qui consiste à opérer en milieu alcalin [12].

#### Mode opératoire.

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| Aldéhyde <i>p</i> -benzyl-benzoïque | 42,5 g (0,216 mol.) |
| Acétophénone pure .....             | 26 g (0,22 mol.)    |
| Soude caustique .....               | 11 g                |
| Eau .....                           | 100 cm <sup>3</sup> |
| Alcool à 96° .....                  | 50 cm <sup>3</sup>  |

On verse l'acétophénone dans la solution hydroalcoolique de soude contenue dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre. L'aldéhyde est coulé, goutte à goutte, dans le contenu du ballon dont la température, de 15° monte progressivement à 23-25°. La solution primitivement homogène devient hétérogène et prend une couleur jaune. On maintient une violente agitation pendant sept heures. Après une nuit à la glacière, l'huile s'est presque complètement prise en masse. Par filtration, on sépare un solide jaune qui est lavé avec de l'eau jusqu'à neutralité au papier de tournesol puis avec de l'alcool à 96° (poids du produit : 27 g). Le filtrat abandonne encore, après quelque temps, des cristaux dont le poids ajouté à celui du solide déjà isolé conduit à un total de 33,8 g. Après plusieurs recristallisations dans le méthanol, le point de fusion est 90°. Le produit ainsi obtenu se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes.

#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone et d'hydrogène.

|                                |             |            |
|--------------------------------|-------------|------------|
| Calculé pour $C_{22}H_{18}O$ . | C % : 88,59 | H % : 6,04 |
| Trouvé .....                   | C % : 88,10 | H % : 6,38 |
|                                | C % : 88,71 | H % : 6,18 |

L'analyse prouve qu'il s'agit bien de la *p*-benzyl-benzylidène-acétophénone. Le rendement de la réaction est de 52,5 %.

#### Fixation de brome.

Préparation du dérivé dibromé.



Une solution de 0,60 g (0,0037 mol.) de brome dans 10 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone est

sant en partie. Par filtration, on isole 2,5 g d'un solide blanc (F : 162°) qui, recristallisé dans le benzène, fond à 166-167°.

#### Déterminations analytiques :

Dosage de carbone :

$$\text{C \%} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 80,67 \% (pour } \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{)} \\ \text{Trouvé : 80,39 - 80,74 \%} \end{array} \right.$$

Dosage d'hydrogène :

$$\text{H \%} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 5,88 \%} \\ \text{Trouvé : 6,12 - 6,11 \%} \end{array} \right.$$

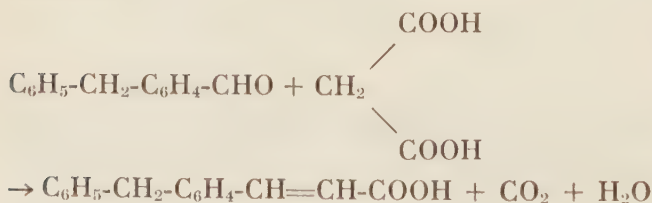
L'analyse montre que ce composé est bien l'acide p-benzyl cinnamique. Le rendement est de 21 %.

#### b) Sous pression.

Dans une bouteille pouvant supporter une pression de plusieurs atmosphères, on verse les mêmes quantités de réactifs que pour le premier essai. La bouteille est placée dans une capacité en cuivre immergée dans un bain d'huile. Le bain d'huile est chauffé pendant 10 heures à 160-180°. Après refroidissement, le mélange réactionnel se présente sous la forme d'une masse cristalline foncée que l'on extrait à l'éther et traite comme dans le premier essai. On recueille 2,8 g d'un corps fondant à 167° après recristallisation dans le benzène. Le rendement est de 24 %.

#### 2) Avec l'acide malonique (réaction de Knoevenagel).

Cette condensation a été réalisée en présence de pyridine; elle engendre l'acide p-benzyl-cinnamique.



11,5 g d'aldéhyde p-benzyl-benzoïque (0,058 mol.), 6 g d'acide malonique (0,058 mol.) et 7 g de pyridine distillée et séchée sur potasse, sont mélangés dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant à air protégé de l'humidité par

un tube de chlorure de calcium. La solution est chauffée pendant deux heures au bain-marie. On constate un dégagement de gaz carbonique. Le contenu du ballon est versé dans une solution diluée d'acide chlorhydrique. Une huile se rassemble qui se prend lentement en masse. Le solide blanc filtré, dissous dans de l'éther est agité avec une solution de carbonate de sodium. Le précipité obtenu par acidification de la solution carbonatée à l'aide d'acide sulfurique dilué est recristallisé dans le benzène. F : 166-167°.

Le point de fusion donné par un mélange de cet acide avec l'acide p-benzyl-cinnamique obtenu à l'issue des deux précédents essais demeure 167°. Il est donc constitué par de l'acide p-benzyl-cinnamique. Le rendement est de 48 %.

#### Conclusions.

L'acide p-benzyl-cinnamique peut être obtenu par les méthodes de Perkin et de Knoevenagel mais les rendements sont nettement plus faibles que dans le cas de la préparation de l'acide cinnamique.

Ci-après un tableau comparatif des rendements pour des conditions de réaction identiques :

| Méthodes    | RENDEMENTS       |                           |
|-------------|------------------|---------------------------|
|             | Acide cinnamique | Acide p-benzyl-cinnamique |
| Perkin      | 48 - 52 %        | 21 - 23 %                 |
| Knoevenagel | 80 - 85 %        | 48 %                      |

#### Dérivés de l'acide p-benzyl-cinnamique

##### a) Réaction de la double liaison.

Préparation du dérivé dibromé par fixation de deux atomes de brome sur la double liaison.



Dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> 2,3 g (0,01 mol.) d'acide p-benzyl-cinnamique sont dissous dans 40 cm<sup>3</sup> de chloroforme. On ajoute, goutte à goutte, en refroidissant, un excès de brome en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme. La décoloration est très lente. Un solide blanc se précipite que l'on filtre. Poids : 2,8 g. Après plu-

sieurs recristallisations dans le benzène, le point de fusion est 189-190°. Le rendement est presque quantitatif.

#### Déterminations analytiques :

Dosage de brome.

|                                          |        |                |
|------------------------------------------|--------|----------------|
| Calculé pour $C_{16}H_{14}O_2Br_2$ ..... | Br % : | 40,20          |
| Trouvé .....                             | Br % : | 39,61<br>39,39 |

#### b) Réaction du groupement carboxyle.

##### Amide.

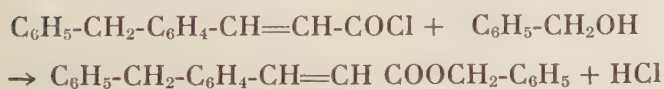
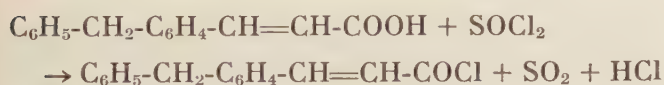
Dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant terminé par un tube de chlorure de calcium, on mélange 4 g (0,017 mol.) d'acide p-benzyl-cinnamique, 2,5 g de chlorure de thionyle et quelques gouttes de pyridine. Après une vive effervescence au début, on laisse reposer à la température ordinaire pendant une demi-heure. Le mélange est alors chauffé pendant 10 minutes au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement des gaz chlorhydriques. Après refroidissement, on verse dans une solution concentrée et glacée d'ammoniaque. Un solide blanc se précipite que l'on isole par filtration. Le solvant de recristallisation est l'éthanol. F : 162°.

#### Déterminations analytiques :

Dosage d'azote.

|                                     |       |      |
|-------------------------------------|-------|------|
| Calculé pour $C_{16}H_{15}ON$ ..... | N % : | 5,90 |
| Trouvé .....                        | N % : | 6,11 |

#### Ester benzylique de l'acide p-benzyl-cinnamique



#### Mode opératoire.

|                              |                    |
|------------------------------|--------------------|
| Acide p-benzyl-cinnamique .. | 11,9 g (0,05 mol.) |
| Alcool benzylique pur .....  | 5,5 g (0,05 mol.)  |
| Chlorure de thionyle .....   | 6,2 g              |
| Benzène anhydre .....        | 20 cm <sup>3</sup> |

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> surmonté d'un réfrigérant à air, protégé de l'humidité par un

tube de chlorure de calcium, on verse le chlorure de thionyle dans la solution benzénique de l'acide p-benzyl-cinnamique. Le mélange est chauffé au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique (1 heure 30). Le benzène est alors distillé sous vide.

On ajoute l'alcool benzylique en une fois, chauffe au bain-marie pendant une heure et demie et termine par une ébullition de quelques minutes sur la flamme d'un bec bunsen. Après refroidissement, il se forme une pâte cristalline que l'on dissout dans l'éther et lave plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de sodium. La solution alcaline est acidifiée avec de l'acide sulfurique dilué, permettant ainsi la récupération de l'acide p-benzyl-cinnamique qui n'a pas réagi. La phase étherée, traitée comme à l'habitude, laisse au fond du ballon après évaporation de l'éther une huile qui se prend tout de suite en masse. Plusieurs recristallisations dans un mélange d'eau et d'éthanol permettent d'obtenir ce composé sous forme de belles écailles brillantes.

#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone et d'hydrogène.

|                                |       |       |       |      |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|
| Calculé pour $C_{23}H_{20}O_2$ | C % : | 84,14 | H % : | 6,09 |
| Trouvé .....                   | C % : | 83,75 | H % : | 5,87 |

Le rendement de la réaction est de 94 %.

Ce composé est soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éthanol et insoluble dans l'eau. F : 50-51°.

#### E. — CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE

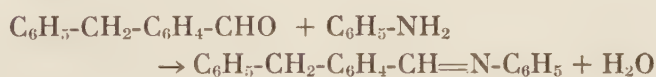
##### p-BENZYL-BENZOÏQUE AVEC L'ANILINE

#### p-Benzyl-benzylidène-aniline.



Nous avons effectué cette condensation suivant une méthode décrite dans Organic Syntheses [15], pour la préparation de la benzyli-dène-aniline.

#### Mode opératoire.



Aldéhyde p-benzyl-benzoïque 49 g (0,25 mol.)

Aniline fraîchement distillée . 23,5 g (0,25 mol.)

On verse l'aldéhyde et l'aniline dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> à deux tubulures muni d'un agitateur mécanique et d'un tube de verre coudé permettant la distillation de l'eau de condensation. Après quelques minutes d'agitation, la solution s'échauffe et se trouble. On développe alors la réaction par un chauffage au bain d'huile à 125° pendant 5 heures, puis à 135-140° pendant une heure. Au cours de ces 6 heures de chauffage, toute l'eau de condensation s'est éliminée par le tube de verre coudé. Le mélange encore chaud est versé lentement, tout en agitant, dans un becher contenant de l'eau glacée. L'huile se prend immédiatement en masse. On filtre, lave plusieurs fois avec de l'eau froide puis avec un peu d'éthanol. Le poids de solide isolé est de 52 g. Le produit ainsi obtenu, recristallisé dans l'alcool à 25 %, se présente sous la forme de belles aiguilles légèrement jaunes. F : 86°.

#### Déterminations analytiques.

Dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote.

|                                                      |                                                                                                                |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Calculé pour C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N ..... | $\left\{ \begin{array}{l} \text{C \% : 88,56} \\ \text{H \% : 6,27} \\ \text{N \% : 5,16} \end{array} \right.$ |
| Trouvé .....                                         | $\left\{ \begin{array}{l} \text{C \% : 88,31} \\ \text{H \% : 6,50} \\ \text{N \% : 5,19} \end{array} \right.$ |

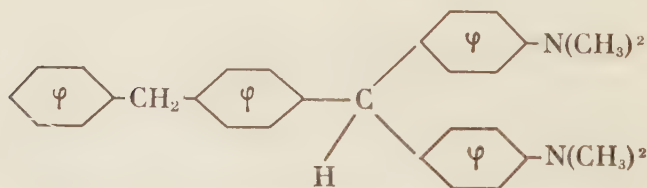
Le rendement de la réaction est de 77 %.

#### F. — CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE p-BENZYL-BENZOÏQUE AVEC LA DIMETHYL-ANILINE

##### Généralités.

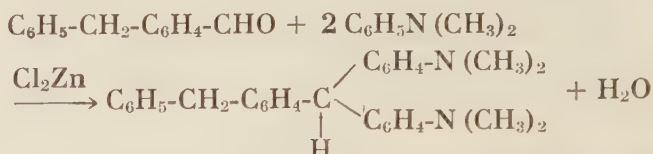
Au cours de notre étude sur le comportement chimique de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque, il nous a paru intéressant de chercher à préparer, par condensation avec deux molécules d'une dialcoyl-aniline, un colorant de la série du triphényl-méthane du type vert malachite [16].

1) *p*-(Benzyl-phényl) di (*p*-diméthyl-amino-phényl) méthane ou leucobase de la matière colorante.



Nous avons utilisé, au cours de nos essais, deux agents de condensation : le chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique.

a) *Condensation en présence de chlorure de zinc.*



Aldéhyde p-benzyl-benzoïque 4 g (0,0204 mol.)

Diméthyl-aniline ..... 5 g (0,04 mol.)

Chlorure de zinc ..... 2 g

On chauffe le mélange de ces trois produits dans un erlenmeyer pendant 6 heures sur un bain-marie. Par refroidissement, la solution, de couleur verte, perd sa fluidité. L'excès de diméthyl-aniline est éliminé par un entraînement à la vapeur d'eau. Mais l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque qui n'a pas réagi ne peut être séparé de cette façon car il est peu entraînable.

Le contenu du ballon est alors extrait à l'éther. La solution étherée, après lavage à l'eau, puis séchage sur sulfate de sodium, est distillée. Il reste dans le ballon une huile verte très épaisse qui, quelques heures plus tard, se prend en masse. Par chauffage de cette huile dans l'éthanol puis refroidissement, on isole un solide blanc (F : 110°) dont le poids, 3,5 g, correspond à un rendement de 41 %. Deux recristallisations dans l'acétone élèvent le point de fusion à 117-118°.

b) *Condensation en présence d'acide chlorhydrique* [17].

Aldéhyde p-benzyl-benzoïque 19,6 g (0,1 mol.)

Acide chlorhydrique concentré 36,3 g (0,3 mol.)

Diméthyl-aniline ..... 20,4 g

On porte à reflux, au bain d'huile à 150-160° pendant douze heures et sous agitation, le mélange de ces trois corps. La solution épaisse obtenue est neutralisée par une solution de carbonate de sodium. On recueille par décantation une masse pâteuse qui se solidifie progressivement. Par filtration, on sépare la plus grande partie de la diméthyl-aniline et de l'aldéhyde non entrés en réaction. Un entraînement à la vapeur d'eau complète l'élimination de la diméthyl-aniline. La leuco-base se présente alors sous

la forme d'une masse visqueuse et translucide qui, par addition d'alcool à 96°, se transforme en un solide blanc. On broie au mortier, lave à l'alcool et recristallise dans l'acétone.

### Déterminations analytiques :

#### Dosage de carbone.

Calculé pour  $C_{30}H_{32}N_2$  ..... C % : 85,71

Trouvé ..... C % : 85,92

#### Dosage d'hydrogène.

Calculé ..... H % : 7,61

Trouvé ..... H % : 7,73

#### Dosage d'azote.

Calculé ..... N % : 6,66

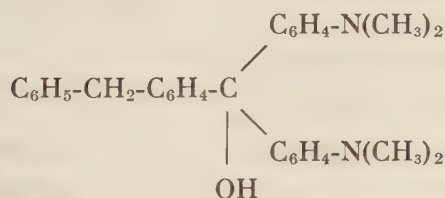
Trouvé ..... N % : 6,43

Le rendement de la réaction est d'environ 80 %.

Ce composé se présente sous la forme de cristaux blancs, solubles dans le benzène, difficilement solubles dans l'éthanol et le méthanol.

### 2) Oxydation de la leuco-base

Cette oxydation a été réalisée par action du bioxyde de plomb en milieu chlorhydrique. On obtient ainsi la base de la matière colorante.



10,5 g de leuco-base sont dissous dans une solution de 150 cm<sup>3</sup> d'eau et 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe légèrement pour favoriser la dissolution. Après avoir filtré, on ajoute en une fois 6 g de bioxyde de plomb ainsi que 200 cm<sup>3</sup> d'eau et de glace. On laisse reposer la solution pendant trois heures, en agitant de temps à autre. Puis, par addition de 25 g de sulfate de sodium, on précipite le plomb sous forme de sulfate que l'on essore. Pour isoler la base du filtrat, 15 g de carbonate de sodium sont ajoutés. Une masse verdâtre se sépare qui, après séchage, présente un éclat métallique. Le poids, 10 g, correspond à un rendement d'oxydation presque quantitatif.

### 3) Oxalate du colorant

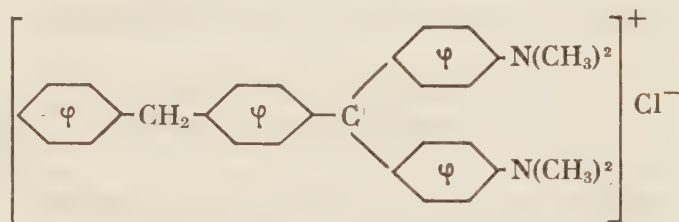
Afin d'isoler le colorant sous une forme cristallisée, nous avons préparé son oxalate.

Une solution de 2,3 g d'acide oxalique pur dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée est versée dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> contenant 0,2 g d'oxalate d'ammonium dissous dans le minimum d'eau (2 cm<sup>3</sup>). Après chauffage à 70° au bain-marie durant quatre heures, on laisse reposer à la température ordinaire pendant plusieurs jours. On recueille de beaux cristaux verts, mais en très petite quantité.

#### Teinture.

Nous avons fait, utilisant des bains d'égales concentrations, des essais comparatifs de teinture sur fibres de coton avec, d'une part le vert malachite, d'autre part le colorant ainsi préparé, c'est-à-dire son homologue benzylé.

Le colorant est utilisé sous la forme de son chlorhydrate.



#### Mode opératoire.

On dissout la base du colorant dans une quantité calculée d'acide chlorhydrique dilué, puis on étend la solution de manière à obtenir une concentration à 2 %.

Les teintures ont été effectuées sur fibres de coton tanné et non tanné.

#### a) Préparation du coton tanné.

On porte à une température de 60°, une solution (75 cm<sup>3</sup>) de tanin contenant 10 % de tanin par rapport au poids du coton à traiter. Deux échevettes de coton non mercerisé sont introduites dans le bain. Après un chauffage d'une demi-heure à 60°, on laisse reposer une nuit. On exprime alors le coton sans le laver, puis on l'immerge dans une solution (75 cm<sup>3</sup>) contenant une quantité d'émétique égale à la moitié du poids de tanin utilisé. Après un chauffage d'une demi-heure à 60°, on exprime et lave.

b) *Teinture des fibres.*

Deux échevettes de coton tanné ont été traitées, l'une avec une solution de vert malachite à 2‰, l'autre avec une solution de son homologue benzylé également à 2‰.

Les teintures sont faites à 3 %.

Dans un b  cher de 200 cm<sup>3</sup>, on verse 24 cm<sup>3</sup> d'une solution de colorant à 2‰ et 49 cm<sup>3</sup> d'eau, afin que le rapport du bain soit de 30 pour 1. L'  chevette de coton est introduite dans le bain chauffé à 60-70  . Au bout de deux heures, l'échantillon est lavé, rincé et séché à l'air.

Nous avons teint de la même manière deux échevettes de coton non tanné.

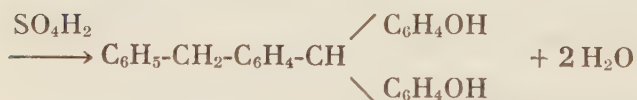
*Conclusion.*

L'introduction d'un groupement benzyle en para du carbone central dans la molécule du vert malachite ne change pas sa couleur. On constate néanmoins, dans le cas de l'  chevette tannée, un effet hypochrome et, dans le cas de l'  chevette non tannée, un effet hyperchrome.

G. — CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE  
p-BENZYL-BENZOIQUE AVEC LE PHÉNOL

*p*-(benzyl-phényl) di-*p*-hydroxyphényl - méthane  
ou leuco-dérivé de la *p*-benzyl-benzaurine.

Pour la préparation de ce corps, nous nous sommes inspiré d'une méthode décrite par Dussanow [18].



Aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque 49 g (0,25 mol.)  
Phénol ..... 47 g (0,5 mol.)  
Acide sulfurique D=1,84 ... 10,6 cm<sup>3</sup>  
Eau ..... 2,6 m<sup>3</sup>

On verse, goutte à goutte, environ 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique dilué (4 volumes d'acide sulfurique pour un volume d'eau) dans le mélange de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque et du phénol contenu dans un ballon de 200 cm<sup>3</sup>. Il se produit

un échauffement notable tandis qu'une coloration rouge apparaît. Le reste de l'acide est ajouté lentement en prenant soin d'agiter et de refroidir le ballon. On laisse reposer une journée.

Le contenu du ballon se présente alors sous la forme d'une pâte amorphe, de couleur orang  e. La plus grande partie de l'acide sulfurique est éliminée par de nombreux lavages à l'eau bouillante. On dissout dans l'éther, traite par une solution de bicarbonate de sodium, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. L'huile isolée, après évaporation de l'éther, est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer le phénol qui n'a pas réagi. Il reste au fond du ballon une pâte que l'on dissout dans l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium et l'éther est évaporé. Le résidu pâteux de l'évaporation est dissous dans du benzène. Par chauffage au main-marie de la solution benzénique, puis refroidissement, il se précipite un solide qui, filtré, se présente sous la forme d'une poudre orang  e. Poids : 31,3 g.

Cette poudre est dissoute dans une solution de soude à 10 % dont la couleur violette est caractéristique. Après filtration, on fait passer un courant de gaz carbonique qui précipite le composé phénolique. Celui-ci, filtré sur buchner, se présente sous l'apparence d'un solide de couleur orang  e qui, après de nombreuses recrystallisations dans le benzène, fond à 173  .

*Déterminations analytiques :*

Dosage de carbone.

Calculé pour C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> ..... C % : 85,24

Trouvé ..... C % : 84,90 - 84,95

Dosage d'hydrogène.

Calculé ..... H % : 6,01

Trouvé ..... H % : 5,90 - 5,85

L'analyse confirme que ce solide est bien le leuco-dérivé de la *p*-benzyl-benzaurine.

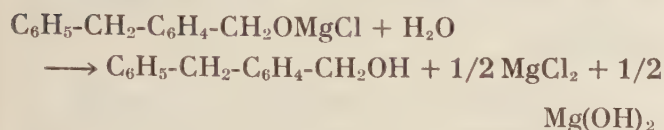
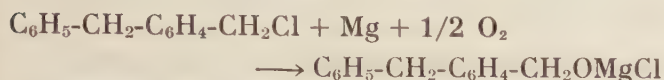
Le rendement de la réaction est d'environ : 30 %.

III. — L'ALCOOL p-BENZYL-BENZYLIQUE  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OH

L'alcool *p*-benzyl-benzylique a déjà été préparé par MM. Cl. Maquin et H. Gault [19] à

partir du p-chlorométhyl-diphényl-méthane par action de l'acétate de sodium fondu en milieu acétique, puis hydrolyse de l'ester acétique formé.

Nous avons nous-même préparé cet alcool par oxydation directe du dérivé magnésien du p-chlorométhyl-diphényl-méthane.



#### Mode opératoire.

Monochlorométhyl-diphényl-méthane ..... 30 g (0,142 mol.)  
Magnésium en tournures 5 g (0,142 mol.)  
+ excès de 45 %  
Ether anhydre ..... 180 cm<sup>3</sup>

Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> à trois tubulures muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit le magnésium que l'on recouvre d'éther. La réaction s'amorce par addition d'une petite quantité du dérivé chlorométhylé en solution étherée. Le dérivé chlorométhylé est alors ajouté, goutte à goutte, de manière à entretenir l'ébullition. Lorsque l'ébullition s'arrête, on place un bain d'eau chaude sous le ballon afin de compléter (pendant 2 heures) la réaction.

Le ballon est alors entouré d'un mélange de glace et de sel. On fait passer, par un tube de verre plongeant dans la solution étherée, un lent courant d'oxygène séché sur acide sulfurique pendant une durée de quatre heures. Au cours de l'opération, le mélange réactionnel est fortement agité et la température maintenue entre 3 et 9°.

La solution étherée, dans laquelle le complexe magnésien est soluble, est versée lentement dans de l'eau glacée et saturée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, il reste dans le ballon une huile (25,5 g) qui cristallise partiellement. Par filtration, on sépare 4,5 g d'un solide blanc dont le point de fusion, après recristallisation dans l'éthanol, est

96° et que nous avons identifié au pp'-dibenzyl-diphényl-1,2 éthane [20].



Par distillation du filtrat sous pression réduite, on isole deux fractions.

E<sub>2,2</sub> : 166-169°

E<sub>2,2</sub> : 220-250°

Il se produit à partir de 220° une décomposition partielle.

La fraction 166-169° est constituée, comme nous le prouve l'analyse, par de l'alcool p-benzyl-benzylique. Cet alcool se présente sous l'aspect d'une huile claire cristallisant lentement en aiguilles. PF : 43-44°.

Le rendement est de 53 %.

#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone et d'hydrogène.

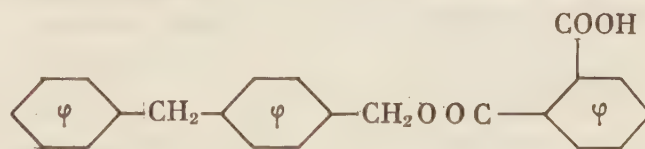
Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O C % : 84,84 H % : 7,07  
Trouvé ..... C % : 84,60 H % : 7,15

La fraction 220-250° se prend en masse. Le produit ainsi isolé fond, après recristallisation dans l'éthanol, à 96°. C'est le point de fusion du produit de duplication.

Ainsi, seule la réaction de duplication de la molécule, limite l'oxydation du dérivé magnésien. Nous n'avons pu, jusqu'à présent, éviter la formation de ce produit secondaire.

#### RÉACTIONS DE LA FONCTION ALCOOL

##### Phtalate acide.



On dissout 5 g (0,025 mol.) d'alcool p-benzyl-benzylique dans 50 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre et chauffe à reflux pendant une heure avec 3,7 g (0,025 mol.) d'anhydride phtalique. La solution toluénique est traitée par une solution saturée de bicarbonate de potassium. La phase aqueuse qui renferme le sel de potassium du phtalate acide formé est traitée par la quantité corres-

pondante d'acide chlorhydrique dilué au 1/3, ce qui entraîne la précipitation de l'ester acide (4 g). Après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, le point de fusion de ce solide est 86-87°.

#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone et d'hydrogène.

Calculé pour  $C_{22}H_{18}O_4$ . C % : 76,30 H % : 5,20

Trouvé ..... C % : 76,10 H % : 5,30

Le rendement est de 53 %.

#### B. — Oxydation de l'alcool p-benzyl-benzylique par le N-bromacétamide

##### Préparation de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque



Cherchant à transformer la fonction alcool en fonction aldéhyde, nous avons utilisé, comme agent de déshydrogénation de l'alcool p-benzyl-benzylique [21, 22], le N-bromacétamide dont le pouvoir d'oxydation a été étudié, au C.E.R. C.O.A., par J. Lecomte.

Selon les connaissances actuelles, le mécanisme de la réaction pourrait se ramener à une halogénéation suivie d'une perte d'hydracide. Il s'agit donc plus d'une déshydrogénation que d'une oxydation véritable.

Nous avons effectué l'oxydation sur une petite quantité d'alcool p-benzyl-benzylique, isolant le produit de la réaction — l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque — sous la forme de sa semi-carbazone. Le rendement de transformation a été établi sur le poids de semi-carbazone obtenu.

##### Préparation du N-bromacétamide.

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> muni d'un système d'agitation mécanique et d'une ampoule à robinet, on introduit 11,8 g (0,2 mol.) d'acétamide et 32 g (0,4 mol.) de brome. L'acétamide se dissout dans le brome avec un léger dégagement de chaleur. On refroidit le mélange réactionnel dans un bain de glace et de sel. On agite et ajoute alors, goutte à goutte par l'ampoule à brome, une solution aqueuse de potasse renfermant 11,2 g (0,2 mol.) de potasse caustique dans

11 cm<sup>3</sup> d'eau. Après traitement en solution chloroformique, on isole 18 g (67 %) de cristaux blancs (F : 103-105°) que l'on conserve à l'abri de la lumière dans un flacon bouché émeri.

#### Mode opératoire.

Nous avons repris le mode opératoire décrit par J. Lecomte.

Alcool p-benzyl-benzylique . 2 g (0,01 mol.)

N-bromacétamide ..... 2,2 g (0,016 mol.)

Chloroforme ..... 14 cm<sup>3</sup>

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, on mélange le N-bromacétamide et la solution chloroformique de l'alcool p-benzyl-benzylique et laisse reposer à la température ordinaire pendant une journée. Le N-bromacétamide disparaît lentement et la solution se colore en rouge. On constate une légère exothermie. Au bout d'une heure, une huile se précipite qui, progressivement, cristallise.

On ajoute 5 à 8 cm<sup>3</sup> d'arsénite acide de sodium en solution 0,5 M pour détruire l'excès de N-bromacétamide. Il se produit à la fois une dissolution et une décoloration. Après acidification avec de l'acide sulfurique N/2, la solution est décantée. La couche chloroformique, neutralisée au bicarbonate de sodium, lavée à l'eau est séchée sur sulfate de sodium. Le chloroforme distillé, il reste dans le ballon, une huile sur laquelle on verse un excès d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Il se précipite immédiatement, sans chauffage, un solide blanc qui, recristallisé dans le méthanol, fond à 233° (poids : 0,8 g).

Un peu de ce solide mélangé avec un peu de la semicarbazone obtenue à partir de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque pur fond de même à 233°.

Le rendement en aldéhyde p-benzyl-benzoïque est de 32 %.

#### IV. — DIFORMYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE-4,4' (Dialdéhyde 4,4' du diphenyl-méthane)



Par application de la réaction de Sommelet au dichorométhyl-diphényl-méthane 4,4', nous avons obtenu le composé dialdéhydrique correspondant.

### Bibliographie.

Ce composé a déjà été préparé par Reichstein et Oppenauer d'une part [23], Connerade d'autre part [24].

Voici le mode opératoire suivi par Reichstein et Oppenauer :

Partant du chlorure de benzyle, ils ont préparé le dichlorométhyl-diphényl-méthane 4,4' par la méthode de Wheeler (rendement : 5 %), puis, par action de l'acétate de sodium et hydrolyse consécutive, ont isolé le glycol correspondant (rendement : 83 %). Une oxydation par le peroxyde d'azote (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) leur a donné le dialdéhyde (rendement : 93 %).

Connerade a suivi la même technique de préparation mais il a utilisé l'acide nitrique pour oxyder le glycol (rendement : 65 %).

#### A. — DICHLOROMÉTHYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE 4,4'



Ce composé a été préparé pour la première fois par Wheeler [3] par condensation de deux molécules de chlorure de benzyle sur une molécule de formol en présence d'acide sulfurique. Le rendement en dérivé dichlorométhylé est de l'ordre de 4 à 5 %.

Comme nous l'avons écrit dans le chapitre premier, le dérivé dichlorométhylé se rencontre aussi (rendement : 4 %) au cours de la préparation du monochlorométhyl-diphényl-méthane réalisée par C. Maquin et H. Gault.

Utilisant une méthode suivie par H. Wood, A. Perry et C. Tung [25] pour dichlorométhyliser le p-xylène, nous avons essayé de fixer deux groupements chlorométhylés en para du carbone central du diphényl-méthane.

#### Mode opératoire.

Diphényl-méthane ..... 212 g (2,6 mol.)  
Formol à 35 % ..... 168 g (1 mol.)  
Acide chlorhydrique concentré 530 cm<sup>3</sup>

On mélange ces trois composés dans un ballon de deux litres à trois tubulures muni d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant le passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

Nous avons opéré à deux températures différentes :

a) A 70°.

On fait passer, pendant 16 heures à cette température, un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Après refroidissement, on ajoute de l'éther. La solution étherée obtenue est neutralisée au bicarbonate de sodium et séchée sur sulfate de sodium. L'éther évaporé, l'huile est distillée sous 10 mm :

|                   |          |        |
|-------------------|----------|--------|
| Fraction I .....  | 145-180° | 135 g  |
| Fraction II ..... | 180-200° | 24,5 g |

La fraction I est constituée par le diphényl-méthane qui n'a pas réagi.

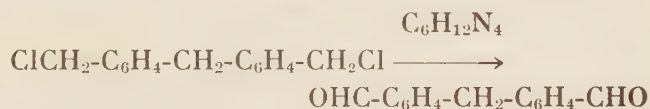
La fraction II est constituée par du monochlorométhyl - diphényl - méthane brut (rendement : 11 %).

Il ne s'est pas formé de dérivé dichlorométhylé.

b) A 100°.

Le rendement en dérivé monochlorométhylé demeure inchangé. Nous n'avons pas décelé non plus la présence du dérivé dichlorométhylé.

#### B. — PRÉPARATION DU DIFORMYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE 4,4'



#### Mode opératoire.

Dichlorométhyl - diphényl -  
méthane ..... 18,7 g (0,07 mol.)  
Hexaméthylènetétramine .... 20 g (0,07 mol.)  
Alcool à 96° ..... 150 cm<sup>3</sup>  
Eau ..... 75 cm<sup>3</sup>

Le dichlorométhyl - diphényl - méthane et l'hexaméthylènetétramine sont mis en solution dans le mélange hydroalcoolique et chauffés à reflux au bain-marie pendant 8 heures. Après une demi-heure de chauffage, un précipité, peu important, se rassemble aux parois. On arrête la réaction lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'ammoniac.

pondante d'acide chlorhydrique dilué au 1/3, ce qui entraîne la précipitation de l'ester acide (4 g). Après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, le point de fusion de ce solide est 86-87°.

#### Déterminations analytiques :

Dosages de carbone et d'hydrogène.

Calculé pour  $C_{22}H_{18}O_4$ . C % : 76,30 H % : 5,20

Trouvé ..... C % : 76,10 H % : 5,30

Le rendement est de 53 %.

#### B. — Oxydation de l'alcool p-benzyl-benzylique par le N-bromacétamide

##### Préparation de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque



Cherchant à transformer la fonction alcool en fonction aldéhyde, nous avons utilisé, comme agent de déshydrogénation de l'alcool p-benzyl-benzylique [21, 22], le N-bromacétamide dont le pouvoir d'oxydation a été étudié, au C.E.R. C.O.A., par J. Lecomte.

Selon les connaissances actuelles, le mécanisme de la réaction pourrait se ramener à une halogénéation suivie d'une perte d'hydracide. Il s'agit donc plus d'une déshydrogénation que d'une oxydation véritable.

Nous avons effectué l'oxydation sur une petite quantité d'alcool p-benzyl-benzylique, isolant le produit de la réaction — l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque — sous la forme de sa semi-carbazone. Le rendement de transformation a été établi sur le poids de semi-carbazone obtenu.

##### Préparation du N-bromacétamide.

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> muni d'un système d'agitation mécanique et d'une ampoule à robinet, on introduit 11,8 g (0,2 mol.) d'acétamide et 32 g (0,4 mol.) de brome. L'acétamide se dissout dans le brome avec un léger dégagement de chaleur. On refroidit le mélange réactionnel dans un bain de glace et de sel. On agite et ajoute alors, goutte à goutte par l'ampoule à brome, une solution aqueuse de potasse renfermant 11,2 g (0,2 mol.) de potasse caustique dans

11 cm<sup>3</sup> d'eau. Après traitement en solution chloroformique, on isole 18 g (67 %) de cristaux blancs (F : 103-105°) que l'on conserve à l'abri de la lumière dans un flacon bouché émeri.

#### Mode opératoire.

Nous avons repris le mode opératoire décrit par J. Lecomte.

Alcool p-benzyl-benzylique . 2 g (0,01 mol.)

N-bromacétamide ..... 2,2 g (0,016 mol.)

Chloroforme ..... 14 cm<sup>3</sup>

Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, on mélange le N-bromacétamide et la solution chloroformique de l'alcool p-benzyl-benzylique et laisse reposer à la température ordinaire pendant une journée. Le N-bromacétamide disparaît lentement et la solution se colore en rouge. On constate une légère exothermie. Au bout d'une heure, une huile se précipite qui, progressivement, cristallise.

On ajoute 5 à 8 cm<sup>3</sup> d'arsénite acide de sodium en solution 0,5 M pour détruire l'excès de N-bromacétamide. Il se produit à la fois une dissolution et une décoloration. Après acidification avec de l'acide sulfurique N/2, la solution est décantée. La couche chloroformique, neutralisée au bicarbonate de sodium, lavée à l'eau est séchée sur sulfate de sodium. Le chloroforme distillé, il reste dans le ballon, une huile sur laquelle on verse un excès d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Il se précipite immédiatement, sans chauffage, un solide blanc qui, recristallisé dans le méthanol, fond à 233° (poids : 0,8 g).

Un peu de ce solide mélangé avec un peu de la semicarbazone obtenue à partir de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque pur fond de même à 233°.

Le rendement en aldéhyde p-benzyl-benzoïque est de 32 %.

#### IV. — DIFORMYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE-4,4' (Dialdéhyde 4,4' du diphenyl-méthane)



Par application de la réaction de Sommelet au dichorométhyl-diphényl-méthane 4,4', nous avons obtenu le composé dialdéhydique correspondant.

### Bibliographie.

Ce composé a déjà été préparé par Reichstein et Oppenauer d'une part [23], Connerade d'autre part [24].

Voici le mode opératoire suivi par Reichstein et Oppenauer :

Partant du chlorure de benzyle, ils ont préparé le dichlorométhyl-diphényl-méthane 4,4' par la méthode de Wheeler (rendement : 5 %), puis, par action de l'acétate de sodium et hydrolyse consécutive, ont isolé le glycol correspondant (rendement : 83 %). Une oxydation par le peroxyde d'azote ( $N_2O_4$ ) leur a donné le dialdéhyde (rendement : 93 %).

Connerade a suivi la même technique de préparation mais il a utilisé l'acide nitrique pour oxyder le glycol (rendement : 65 %).

#### A. — DICHLOROMÉTHYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE 4,4'



Ce composé a été préparé pour la première fois par Wheeler [3] par condensation de deux molécules de chlorure de benzyle sur une molécule de formol en présence d'acide sulfurique. Le rendement en dérivé dichlorométhylé est de l'ordre de 4 à 5 %.

Comme nous l'avons écrit dans le chapitre premier, le dérivé dichlorométhylé se rencontre aussi (rendement : 4 %) au cours de la préparation du monochlorométhyl-diphényl-méthane réalisée par C. Maquin et H. Gault.

Utilisant une méthode suivie par H. Wood, A. Perry et C. Tung [25] pour dichlorométhyliser le p-xylène, nous avons essayé de fixer deux groupements chlorométhylés en para du carbone central du diphényl-méthane.

#### Mode opératoire.

Diphényl-méthane ..... 212 g (2,6 mol.)  
Formol à 35 % ..... 168 g (1 mol.)  
Acide chlorhydrique concentré 530 cm<sup>3</sup>

On mélange ces trois composés dans un ballon de deux litres à trois tubulures muni d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant le passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

Nous avons opéré à deux températures différentes :

a) A 70°.

On fait passer, pendant 16 heures à cette température, un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Après refroidissement, on ajoute de l'éther. La solution étherée obtenue est neutralisée au bicarbonate de sodium et séchée sur sulfate de sodium. L'éther évaporé, l'huile est distillée sous 10 mm :

|                   |          |        |
|-------------------|----------|--------|
| Fraction I .....  | 145-180° | 135 g  |
| Fraction II ..... | 180-200° | 24,5 g |

La fraction I est constituée par le diphényl-méthane qui n'a pas réagi.

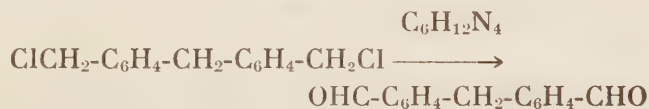
La fraction II est constituée par du monochlorométhyl - diphényl - méthane brut (rendement : 11 %).

Il ne s'est pas formé de dérivé dichlorométhylé.

b) A 100°.

Le rendement en dérivé monochlorométhylé demeure inchangé. Nous n'avons pas décelé non plus la présence du dérivé dichlorométhylé.

#### B. — PRÉPARATION DU DIFORMYL-DIPHÉNYL-MÉTHANE 4,4'



#### Mode opératoire.

Dichlorométhyl - diphényl -  
méthane ..... 18,7 g (0,07 mol.)  
Hexaméthylènetétramine .... 20 g (0,07 mol.)  
Alcool à 96° ..... 150 cm<sup>3</sup>  
Eau ..... 75 cm<sup>3</sup>

Le dichlorométhyl - diphényl - méthane et l'hexaméthylènetétramine sont mis en solution dans le mélange hydroalcoolique et chauffés à reflux au bain-marie pendant 8 heures. Après une demi-heure de chauffage, un précipité, peu important, se rassemble aux parois. On arrête la réaction lorsqu'il n'y a plus de dégagement d'ammoniac.

Par refroidissement, une pâte se dépose au fond du ballon. On décante la solution hydro-alcoolique, évapore l'alcool au bain-marie puis sous vide. On extrait la solution aqueuse avec de l'éther. Une addition d'acide chlorhydrique dilué à la solution étherée provoque le dépôt d'une petite quantité (0,7 g) d'un solide dont le point de fusion brut se situe entre 105 et 110°. Ce produit secondaire n'a pas été étudié.

La solution étherée, après neutralisation, est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. L'éther évaporé, il reste au fond du ballon, une huile qui se prend immédiatement en masse. On isole ainsi 6,3 g d'un solide fondant vers 80°.

Il est difficile de recristalliser ce composé.

Nous l'avons néanmoins recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Une décoloration au noir animal complète la purification. Le point de fusion est alors de 85° (littérature, F : 85-86°). Un essai de distillation sous pression réduite a permis de localiser le point d'ébullition entre 183-186° sous 0,3 mm. Malheureusement, il se produit alors une décomposition notable.

#### *Déterminations analytiques :*

Dosages de carbone et d'hydrogène.

Calculé pour  $C_{15}H_{12}O_2$  C % : 80,35 H % : 5,35  
Trouvé ..... C % : 80,15 H % : 5,25

Le rendement de la réaction est d'environ 40 %.

Ce composé présente en outre les réactions propres aux aldéhydes : précipitation d'un solide soit en présence d'une solution hydro-alcoolique de chlorhydrate de semicarbazide soit d'une solution de 2-4 dinitrophényl-hydrazine.

#### *Conclusion.*

Le rendement de préparation du dérivé dichlorométhylé du diphenyl-méthane étant extrêmement faible, nous n'avons pas entrepris l'étude chimique du composé dialdéhydique auquel il donne naissance par application de la réaction de Sommelet.

#### CONCLUSIONS

Les résultats obtenus au cours de ce travail peuvent être résumés comme suit :

L'application de la réaction de Sommelet au p-chlorométhyl-diphényl-méthane nous a permis de préparer directement l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque avec un rendement supérieur à celui obtenu par Wertheim. Nous avons isolé en même temps la p-benzyl-benzylamine.

Nous avons ensuite soumis cet aldéhyde à une série de réactions en vue d'étudier son comportement chimique.

Nous avons pu de cette manière préparer les corps suivants qui n'étaient pas cités dans la littérature jusqu'à ce jour :

Semicarbazone de l'aldéhyde p-benzyl-benzoïque

p-benzyl-benzylamine

Dérivé : p-toluène sufamide

pp'-dibenzyl-benzoïne

p-benzyl-benzylidène-acétone

Dérivés : semicarbazone  
dibromure

pp'-dibenzyl-dibenzylidène-acétone

Dérivé : dibromure

p-benzyl-benzylidène-acétophénone

Dérivé : dibromure

p-benzyl-benzylidène-malonate d'éthyle

Acide p-benzyl-benzylidène-malonique

Dérivé : amide

Acide p-benzyl-cinnamique

Dérivés : dibromure  
amide

ester benzylique

p-benzyl-benzylidène-aniline

p-(benzyl-phényl) di(p-diméthyl-amino-phényl)  
méthane

p-(benzyl-phényl) di (p-hydroxyphényl)  
méthane

phtalate acide de l'alcool p-benzyl-benzylique

Parmi ces composés, il convient d'en signaler deux susceptibles de présenter un intérêt particulier : l'acide p-benzyl-cinnamique et son ester benzylique qui sont actuellement étudiés à l'Institut Pasteur en vue de déterminer leur activité pharmacodynamique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] WERTHEIM. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2541.
- [2] MAQUIN C. et GAULT H. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 629.
- [3] WHEILER. — *Ber.*, **7**, 1187.
- [4] SOMMELET. — *C. R. Ac. Sc.*, 1922, **174**, 688; 1913, **157**, 853 et 1483.
- [5] ANGYAL et RASSAK. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2700.
- [6] GRAEBE. — *Ber.*, **8**, 1054.
- [7] Organic Syntheses, Vol. I, 33.
- [8] DEWAR et READ. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1936, **55**, 347 T.
- [9] DANILOW. — *Ber.*, 1927, **60**, 2393.
- [10] Synthèses organiques, T. 1, 132.
- [11] VOGEL. — Practical Organic Chemistry, London, 1951, 681, IV-129.
- [12] VOGEL. — Practical Organic Chemistry, London, 1951, 681, IV-130.
- [13] KNOEVENAGEL. — *Ber.*, 1898, **31**, 2591.
- [14] GATTERMANN. — Manuel pratique de Chimie organique, Paris, 1947, Payot éd., 234.
- [15] Organic Syntheses, Vol. V, 13.
- [16] GAULT H. et GILBERT J. — Cong. Chim. Ind., Bruxelles, 1954.
- [17] FIERTZ et DAVID. — Farbenchemie, 283.
- [18] RUSSANOW. — *Ber.*, 1889, **22**, 1944.
- [19] MAQUIN C. et GAULT H. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 629.
- [20] MAQUIN C. et GAULT H. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 383.
- [21] LECOMTE J. et DUFOUR C. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 1887.
- [22] LECOMTE J. et GAULT H. — *C. R. Ac. Sc.*, 1954, **238**, 2538.
- [23] REICHSTEIN et OPPENAUER. — *Helv. Chem. Acta*, 1933, **16**, 1373.
- [24] CONNERADE. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1932, **41**, 337.
- [25] WOOD, PERRY et TUNG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2989.



# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

## RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LA COULEUR DES COMPOSÉS ORGANIQUES

---

*Vu et approuvé :*

Paris, le 2 Juin 1955

*Le Doyen de la Faculté des Sciences*

J. PÈRES

*Vu et Permis d'imprimer :*

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

Jean SARRAILH

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

## RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LA COULEUR DES COMPOSÉS ORGANIQUES

---

Vu et approuvé :  
Paris, le 2 Juin 1955  
Le Doyen de la Faculté des Sciences  
J. BÉGIN

Vu et approuvé :  
Le Recteur de l'Université de Paris  
J. GARRAUD



